

First Hit**End of Result Set**
 Generate Collection

L3: Entry 10 of 10

File: DWPI

Jun 7, 1994

DERWENT-ACC-NO: 1994-223173

DERWENT-WEEK: 200164

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photosensitive resin compsn. for laminate - useful for PCB's, limits generation of sludge

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
HITACHI CHEM CO LTD	HITB

PRIORITY-DATA: 1992JP-0316953 (November 26, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>JP 06161095 A</u>	June 7, 1994		005	G03F007/004
<input type="checkbox"/> <u>JP 3219499 B2</u>	October 15, 2001		005	G03F007/004

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 06161095A	November 26, 1992	1992JP-0316953	
JP 3219499B2	November 26, 1992	1992JP-0316953	
JP 3219499B2		JP 6161095	Previous Publ.

INT-CL (IPC): G03F 7/004; G03F 7/027; G03F 7/028; G03F 7/033; H05K 3/00; H05K 3/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06161095A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises (A) cpd. having at least one ethylenic unsatd. gp.; (B) thermoplastic polymer having carboxyl gp.; (C) photopolymerisation initiator; and (D) light metal salt of olefin-malic acid copolymer.

A laminate is obtd. by applying the resin compsn. to a substrate and drying it.

USE/ADVANTAGE - Useful for preparing printed circuit boards. Compared with conventional compsn., the compsn. gives a limited generation of sludge.

In an example, a 100 grams of 40 wt.% soln. of methacrylic acid/MMA/butyl methacrylate/2-ethyl hexylacrylate (25/50/5/20 by wt., wt. av. mol. wt. = 80,000) dissolved in methylcellosolve/toluene (6/4 by wt.) mixed solvent, 40g of 50 wt.%

soln. of methacrylic acid/MMA/ethylacrylate/styrene (30/30/30/10 by wt., wt. average mol. wt. = 40,000) dissolved in methylcellosolve/toluene (8/2 by wt.) mixed solvent, 1.0g of tribromomethylphenyl sulphone, 1g of leuco Crystal Violet, 0.05g of Malachite Green, 10g of MEK, 10g of toluene, 3g of methanol, 20g of tetraethylene glycol dimethacrylate and 20g of 'Shin Nakamura's BPE-10' (RTM; oxyethylene-modified bisphenol A dimethacrylate) were compounded so as to make a resin soln. By adding 0.4g of 1,7-bis(9-acridinyl)heptane and 0.5g of 'Adeka W-287 (RTM: light metal salt of olefin-maleic acid copolymer) to the resin soln. and mixed together so that aimed photosensitive resin compsn. was obtd. The compsn. was applied to 25 micron thick polyester film uniformly and dried by 100 deg. C hot air, so that aimed photosensitive element having 50 micron thick photosensitive layer was obtd. On the copper-clad glass epoxy laminate was overlaid the element and laminated at 120 deg. C. Thus prep'd. laminate was exposed to UV-ray through negative film. After separating polyester film, the exposed laminate was developed using 1 wt.% NaCO₃ aq. soln. so that resist pattern was formed.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PHOTOSENSITISER RESIN COMPOSITION LAMINATE USEFUL PCB LIMIT GENERATE SLUDGE

DERWENT-CLASS: A18 A89 G06 L03 P84 V04

CPI-CODES: A08-C07; A08-D01; A12-E07A; A12-L02B2; A12-L02F; G06-A05; G06-D06; G06-F03B; G06-F03D; L03-H04E2;

EPI-CODES: V04-R01A1;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0270U; 0437U ; 5213U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 017 ; P0839*R F41 D01 D63 ; S9999 S1285*R Polymer Index [1.2] 017 ; N9999 N7090 N7034 N7023 ; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276 ; K9552 K9483 Polymer Index [1.3] 017 ; ND01 ; ND04 ; B9999 B4386 B4240 ; B9999 B5243*R B4740 ; K9847*R K9790 ; K9869 K9847 K9790 ; Q9999 Q7818*R ; N9999 N7192 N7023 ; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606 ; K9698 K9676 ; K9701 K9676 ; Q9999 Q7454 Q7330 Polymer Index [2.1] 017 ; G0395*R G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D88 F41 ; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35 ; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D85 F41 ; R00745 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D91 F41 ; R01126 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D85 F41 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D88 ; H0317 ; H0033 H0011 ; S9999 S1627 S1605 ; P1741 ; P0088 Polymer Index [2.2] 017 ; G0044*R G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 ; R00901 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D60 D84 F37 F35 E00 E01 ; H0022 H0011 ; P1150 Polymer Index [2.3] 017 ; B9999 B5094 B4977 B4740 ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; K9574 K9483 ; N9999 N6780*R N6655 ; N9999 N6860 N6655 ; K9712 K9676 Polymer Index [2.4] 017 ; ND01 ; ND04 ; B9999 B4386 B4240 ; B9999 B5243*R B4740 ; K9847*R K9790 ; K9869 K9847 K9790 ; Q9999 Q7818*R ; N9999 N7192 N7023 ; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606 ; K9698 K9676 ; K9701 K9676 ; Q9999 Q7454 Q7330 Polymer Index [2.5] 017 ; R00888 D01 D11 D10 D50 D83 F27 F34 ; R00862 D01 D02 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D87 ; R00437 G1525 D01 D11 D10 D50 D84 F23 ; R00270 D01 D11 D10 D50 D81 F27 F26 ; A999 A475 ; A999 A771 Polymer Index [2.6] 017 ; D01 D11 D10 D12 D54 D51 D57 D58 D63 D93 F34 F41 ; A999 A157*R ; A999 A771 Polymer Index [2.7] 017 ; D01 D11 D10 D12 D19 D18 D32 D54 D51 D57 D58 D63 D94 F34 F41 ; A999 A157*R ; A999 A771 Polymer Index [2.8] 017 ; A999 A179 A157 Polymer Index [3.1] 017 ; P0464*R D01 D22 D42 F47 Polymer Index [3.2] 017 ; K9892 ; B9999 B5425 B5414 B5403 B5276 Polymer Index [3.3] 017 ; ND01 ; ND04 ; B9999 B4386 B4240 ; B9999 B5243*R B4740 ; K9847*R K9790 ; K9869 K9847 K9790 ; Q9999 Q7818*R ; N9999 N7192 N7023 ; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606 ; K9698 K9676 ; K9701 K9676 ; Q9999 Q7454 Q7330 Polymer Index [3.4] 017 ; G2880 D00 Si 4A ; A999

First Hit

L3: Entry 5 of 10

File: JPAB

Jun 7, 1994

PUB-NO: JP406161095A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06161095 A

TITLE: PHOTORESISTIVE RESIN COMPOSITION AND LAMINATE FORMED BY USING THE SAME

PUBN-DATE: June 7, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KUSHIDA, MASATAKA	
MINAMI, YOSHITAKA	
HATAKEYAMA, NORIKO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI CHEM CO LTD	

APPL-NO: JP04316953

APPL-DATE: November 26, 1992

INT-CL (IPC): G03F 7/004; G03F 7/027; G03F 7/028; H05K 3/00; H05K 3/18

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the photosensitive resin compsn. which is decreased in the sludge to be generated at the time of development and the laminate formed by using this compsn.

CONSTITUTION: This photosensitive resin compsn. contains (A) a compd. contg. at least one piece of ethylenic unsatd. groups, (B) a thermoplastic polymer contg. a carboxyl group, (C) a photopolymn. initiator and (D) the light metal salt of an olefin-maleic acid copolymer and this laminate is constituted by applying this photosensitive resin compsn. on a base and drying the coating.

COPYRIGHT: (C)1994, JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-161095

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 0 1		
	7/027	5 0 2		
	7/028			
H 0 5 K	3/00	F 6921-4E		
	3/18	D 7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数3(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-316953

(22)出願日 平成4年(1992)11月26日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 柳田 昌孝

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 南 好隆

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 畠山 典子

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びこれを用いた積層体

(57)【要約】

【目的】 現像時に発生するスラッジを低減した感光性樹脂組成物及びこれを用いた積層体を提供すること。

【構成】 (A)少なくとも1個のエチレン性不飽和基を含む化合物、(B)カルボキシル基を含む熱可塑性重合体、(C)光重合開始剤及び(D)オレフィン-マレイン酸共重合物の軽金属塩を含有してなる感光性樹脂組成物及び該感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥してなる積層体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 少なくとも1個のエチレン性不飽和基を含む化合物、(B) カルボキシル基を含む熱可塑性重合体、(C) 光重合開始剤及び(D) オレフィン-マレイン酸共重合物の軽金属塩を含有してなる感光性樹脂組成物及び該感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥してなる積層体に関する。

【請求項2】 (A)、(B)、(C)及び(D)成分の、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対する使用割合が、(A)成分20~60重量部、(B)成分40~80重量部、(C)成分0.1~20重量部及び(D)成分0.01~5重量部である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥してなる積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、印刷配線板作成などに用いられるアルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物及びこれを用いた積層体(感光性エレメント)に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、印刷配線板の製造等の分野においてエッチング、めっき等に用いられる材料としては、感光性樹脂組成物及び感光性エレメントが広く用いられている。この感光性樹脂組成物は、未硬化部をアルカリ性水溶液で除去するアルカリ現像型である。

【0003】 しかしながら、アルカリ現像型の感光性樹脂組成物を用いた場合は、現像液中に未重合の感光性樹脂組成物が溶解し、この溶解成分がスラッジとなり、基板上に再付着してショート不良の発生原因となってい。特に、現像時の発泡を抑制する消泡剤を組み合わせて使用することにより、スラッジ発生量が多くなるという問題があった。このため、従来の感光性樹脂組成物及び感光性エレメントは、スラッジ発生によるショート不良防止のために現像機の洗浄を短期間で行い、さらに循環ポンプに使用しているフィルターの交換も短期間で行わなければならず、改善が求められていた。また、特公平4-39661号公報には、界面活性剤を含有することを特徴とする光重合性組成物が開示されているが、これは現像機のポリ塩化ビニル樹脂部分の軟化、膨潤の防止を主目的としており、現像時に発生するスラッジについての記載はない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来技術の問題点を解決し、現像時に発生するスラッジを低減した感光性樹脂組成物及びこれを用いた積層体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) 少なくとも1個のエチレン性不飽和基を含む化合物、(B) カ

ルボキシル基を含む熱可塑性重合体、(C) 光重合開始剤及び(D) オレフィン-マレイン酸共重合物の軽金属塩を含有してなる感光性樹脂組成物及び該感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥してなる積層体に関する。

【0006】 次に、本発明の感光性樹脂組成物について詳細に説明する。本発明の感光性樹脂組成物において

(A) 成分として用いられる少なくとも1個のエチレン性不飽和基を含む化合物としては、例えば、ポリエチレンゴリコールジ(メタ)アクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)〔(メタ)アクリレートは、メタクリレート又はアクリレートを意味する。以下同様〕、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレン基の数が2~14のもの)、ジベンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物；ビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジ(メタ)アクリレート等のビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート等のグリシジル基含有化合物に α , β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物；無水フタル酸等の多価カルボン酸と β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質とのエステル化物；(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等の(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステルとの反応物、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとシクロヘキサンジメタノールと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステルとの反応物等のウレタン(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0007】 また、(A) 成分の配合量は、20~60重量部(但し、(A) 成分と(B) 成分との合計量を100重量部とする)とすることが好ましく、35~45重量部とすることがより好ましい。この配合量が20重量部未満であると、光感度が不充分となる傾向があり、60重量部を超えると、光硬化物が脆くなる傾向がある。

【0008】本発明に(B)成分として用いられるカルボキシル基を含む熱可塑性重合体としては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと(メタ)アクリル酸これらと共に重合しうるビニルモノマーとの共重合体などが用いられる。これらの共重合体は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0009】(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステルなどが挙げられる。また、(メタ)アクリル酸アルキルエステルや(メタ)アクリル酸と共に重合しうるビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸グリシルエステル、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、スチレン、ビニルトルエンなどが挙げられる。

【0010】本発明の感光性樹脂組成物において、(B)成分は40~80重量部(但し、(A)成分と(B)成分との合計量を100重量部とする)とすることが好ましく、55~65重量部とすることがより好ましい。この配合量が40重量部未満であると、光硬化物が脆くなる傾向があり、また、感光性エレメントとして用いた場合、塗膜性に劣る傾向がある。また、この配合量が80重量部を超えると、感度が不充分となる傾向がある。

【0011】本発明に(C)成分として用いられる光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、β-(アクリジン-9-イル)アクリル酸のジエステル化合物、9-フェニルアクリジン、9-ビリジルアクリジン等のアクリジン化合物、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-4-ジ(p-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-4-ジ(p-メトキシフェニル)イミダゾール二量体等の

エニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体などが挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0012】(C)成分は、(A)成分と(B)成分との合計量を100重量部として0.1~20重量部とすることが好ましく、0.3~10重量部とすることがより好ましい。この使用量が少なすぎると、感度が不充分となる傾向があり、多すぎると、露光の際に組成物の表面での光吸収が増加して内部の光硬化が不充分となる傾向がある。

【0013】本発明の感光性樹脂組成物は、さらに(D)成分としてオレフィン-マレイン酸共重合物の軽金属塩を含有する。ここで、オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、イソアミレンなどが挙げられる。また、塩を形成する軽金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムなどが挙げられる。

【0014】(D)成分は、(A)成分と(B)成分との合計量を100重量部として0.01~5重量部とすることが好ましく、0.1~1重量部とすることがより好ましい。この使用量が0.01重量部未満であると、スラッジ発生の低減効果が不充分となり、5重量部を超えると、光硬化物が脆くなる傾向があり、感光性エレメントとして用いた場合、塗膜性に劣る傾向がある。

【0015】本発明の感光性樹脂組成物には、上記の(A)~(D)成分の他に、必要に応じて可塑剤、イメージング剤、密着性付与剤、熱重合禁止剤、染料、顔料、充填剤などを配合することができる。

【0016】本発明の感光性樹脂組成物は、支持体上に塗布、乾燥してなる積層体(感光性エレメント)として用いられる。すなわち、本発明の感光性樹脂組成物は、金属面、例えば、銅、ニッケル、クロム、好ましくは銅の面上に液体レジストとして塗布し、乾燥後、保護フィルムで被覆して用いるか、又は感光性エレメントとして用いられる。感光性樹脂組成物層の厚みは、用途により異なるが、通常、乾燥後の厚みで10~100μm程度である。液状レジストとした場合は、保護フィルムとしてポリエチレン、ポリプロピレン等の不活性なポリオレフィンフィルムが用いられる。感光性エレメントは、ポリエステル等の支持フィルム上に感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥後、必要に応じてポリオレフィン等の保護フィルムを積層して得ることができる。感光性樹脂組成物は、必要に応じて他の溶剤と混合して溶液として塗布してもよい。

【0017】前記の感光性樹脂組成物は、アートワーク

と呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線が照射された後、現像液で現像され、レジストパターンとされる。この際用いられる活性光線として、例えば、カーボンアーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。

【0018】露光後、感光性樹脂組成物層上に重合体フィルムが存在している場合には、これを除去した後、アルカリ水溶液を用いて、例えば、スプレー、搖動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知方法により未露光部を除去して現像する。アルカリ水溶液の塩基としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等の水酸化物で代表される水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウム、カリウム等の炭酸塩又は重炭酸塩で代表される炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩などが用いられ、特に、炭酸ナトリウムの水溶液が好ましい。

【0019】また、現像に用いるアルカリ水溶液のpHは、好ましくは9~11の範囲であり、また、この温度は、感光層の現像性に合わせて調節される。該アルカリ水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤などを混入させてよい。

【0020】さらに、印刷配線板を製造するに際しては、現像されたフォトレジスト画像をマスクとして露出している基板の表面をエッチング、めっき等の公知方法で処理する。次いで、フォトレジスト画像は、通常、現像に用いたアルカリ水溶液よりさらに強アルカリ性の水溶液で剥離される。この強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1~5重量%の水酸化ナトリウム水溶液などが用いられる。

【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

【0022】実施例1~2及び比較例1~3

メタクリル酸/メタクリル酸メチル/メタクリル酸ブチル/アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体(重量比2.5/5.0/5.20、重量平均分子量8万)の4.0重量%メチルセロソルブ/トルエン(重量比6/4)溶液1.000g(固体分4.0g)〔(A)成分〕、メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/スチレン共重合体(重量比3.0/3.0/3.0/1.0、重量平均分子量4万)の5.0重量%メチルセロソルブ/トルエン(重量比8/2)溶液4.0g(固体分2.0g)〔(A)成分〕、トリブロモメチルフェニルスルфон1.0g、ロイコクリystalバイオレット1g、マラカイトグリーン0.05g、メチルエチルケトン10g、トルエン10g、メタノール3g、NK-4G(テトラエチレングリコールジメタクリレート、新中村工業社製、商品名)50

2.0g〔(B)成分〕及びBPE-10(オキシエチレン化ビスフェノールAジメタクリレート、新中村工業社製、商品名)2.0g〔(B)成分〕を配合し、溶液を得た。

【0023】この溶液に表1に示す(C)成分及び(D)成分を溶解させて感光性樹脂組成物溶液を得た。次に、この感光性樹脂組成物溶液を25μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で約10分間乾燥して感光性エレメントを得た。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は、50μmであった。

【0024】一方、銅箔(厚さ35μm)を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張り積層板(日立化成工業社製、商品名MCL-E-61)の銅表面を#600相当のブラシを持つ研磨機(三啓社製)を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥し、得られた銅張り積層板を80℃に加温し、その銅表面上に前記感光性樹脂組成物層を120℃に加熱しながらラミネートした。次いで、このようにして得られた基板に、ネガフィルムを使用し、3kw高圧水銀灯(オーク製作所社製、HMW-201B)で60mJ/cm²の露光を行った。

【0025】次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、30℃で1重量%炭酸ナトリウム水溶液1リットルを5.0~15.0秒間スプレーすることにより、未露光部分を除去した。この現像工程において、発生したスラッジを遠心分離機により分離、沪過し、さらに150℃で4時間乾燥した後、スラッジの重量を測定した。その結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

7

8

【0027】表1から明らかにおり、(D)成分を所定量配合することにより現像時に発生するスラッジを著しく低減できる感光性樹脂組成物を得ることができる。なお、表1中の化合物名の欄において、記号は下記のものを意味する。

BP:ベンゾフェノン

DEABP:〔4-(N,N-ジエチルアミノ)フェニル〕ベンゾフェノン

w-287:旭電化工業(株)製オレフィン-マレイン

10 酸共重合物軽金属塩

【0028】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物及びこれを用いた積層体は、現像時に発生するスラッジ量を低減することができる。したがって、本発明の感光性樹脂組成物及びこれを用いた積層体は、様々な用途に利用して好結果を得ることができ、例えば、印刷配線板の高密度化に寄与することができる。

20

30

40

化合物名	(C)成分 配合量 (g)	(D)成分 化合物名	配合量 (g)	スラッジ発生量 (g)	
				(C)成分 配合量 (g)	(D)成分 配合量 (g)
実施例1 BP/DBABP	1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン 0.4	w-287 0.5	0.0022		
実施例2 BP/DBABP	0.2/6.0	w-287 0.5	0.0048		
比較例1 同上	0.4	-	0.1088		
比較例2	0.1	-	0.1128		
比較例3 BP/DBABP	0.2/6.0	-	0.1481		

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the layered product (photosensitive element) using the photopolymer constituent and this in which development is possible in the alkali water solution used for printed circuit board creation etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as an ingredient used for etching, plating, etc. in fields, such as manufacture of a printed circuit board, the photopolymer constituent and the photosensitive element are used widely. This photopolymer constituent is an alkali development mold from which a non-hard spot is removed in an alkaline water solution.

[0003] However, when the photopolymer constituent of an alkali development mold is used, the photopolymer constituent of a non-polymerization dissolves into a developer, and it becomes a sludge, and on the substrate, this dissolution component carries out the reattachment and causes [short / poor] generating. There was a problem that a sludge yield increased, by using it combining the defoaming agent which controls foaming at the time of development especially. For this reason, a conventional photopolymer constituent and a conventional photosensitive element had to wash the developing machine for a short period of time for the poor short prevention by sludge generating, exchange of the filter currently further used for a circulating pump also had to be performed for a short period of time, and the improvement was called for. Moreover, although the photopolymerization nature constituent characterized by containing a surfactant is indicated by JP,4-39661,B, this makes the key objective softening of the polyvinyl chloride resin part of a developing machine, and prevention of swelling, and there is no publication about the sludge generated at the time of development.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the trouble of said conventional technique, and aims at offering the layered product using the photopolymer constituent and this which reduced the sludge generated at the time of development.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to the layered product which applies on a base material and comes to dry the photopolymer constituent and this photopolymer constituent of a thermoplastic polymer [containing the compound containing at least one ethylene nature partial saturation radical, and (A) (B) carboxyl group], (C) photopolymerization initiator, and (D) olefin-maleic-acid copolymerization object which come to contain a light metal salt.

[0006] Next, the photopolymer constituent of this invention is explained to a detail. As a compound containing at least one ethylene nature partial saturation radical used as a (A) component in the photopolymer constituent of this invention, polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate (number of ethylene is thing of 2-14) [(meta) acrylate means methacrylate or acrylate, for example. Like the following,], TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Trimethylol propane ETOKISHITORI (meta) acrylate, trimethylol propane pro POKISHITORI (meta) acrylate, Tetra-methylol METANTORI (meta) acrylate, tetramethylolmethane tetrapod (meta) acrylate, Polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate (the number of propylene radicals is the thing of 2-14), The compound which alpha and beta-unsaturated carboxylic acid is made to react to polyhydric alcohol, such as dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate and dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, and is obtained; Bisphenol A dioxy ECHIRENJI (meta) acrylate, Bisphenol A dioxy ECHIRENJI (meta) acrylate, such as bisphenol A trio KISHIECHI range (meta) acrylate and bisphenol A deca oxy-ECHIRENJI (meta) acrylate, A trimethylolpropane-triglycidyl-ether thoria chestnut rate, alpha and beta-unsaturated carboxylic acid is added to glycidyl group content compounds, such as bisphenol A diglycidyl ether diacrylate. An esterification object with the matter which has multiple-valued carboxylic acids, such as compound; phthalic anhydride, hydroxyl groups, such as beta-hydroxyethyl (meta) acrylate, and ethylene nature partial saturation radical which are obtained; (meta) Acrylic-acid methyl ester, Ethyl-acrylate ester, butyl acrylate (meta) ester, (Meta) The alkyl ester of acrylic acids (meta), such as 2-ethylhexyl acrylate ester, (Meta) The reactant of tolylene diisocyanate and 2-hydroxyethyl (meta) acrylic ester, Urethane (meta) acrylate, such as a reactant of trimethyl hexamethylene di-isocyanate, cyclohexane dimethanol, and 2-hydroxyethyl (meta) acrylic ester, etc. is mentioned.

[0007] Moreover, as for the loadings of the (A) component, it is desirable to consider as 20 - 60 weight section (however, to let the total quantities of the (A) component and the (B) component be the 100 weight sections), and it is more desirable to consider as 35 - 45 weight section. When there is an inclination for these loadings to become inadequate [photosensitivity] for them to be under 20 weight sections and 60 weight sections are exceeded, there is an inclination for a photo-curing object

to become weak.

[0008] As a thermoplastic polymer containing the carboxyl group used for this invention as a (B) component, the copolymer of acrylic-acid (meta) alkyl ester, an acrylic acid (meta), these, and the vinyl monomer that may be copolymerized etc. is used, for example. These copolymers are independent or can be used combining two or more sorts.

[0009] (Meta) As acrylic-acid alkyl ester, acrylic-acid (meta) methyl ester, ethyl-acrylate (meta) ester, butyl acrylate (meta) ester, 2-ethylhexyl acrylate (meta) ester, etc. are mentioned, for example. Moreover, as acrylic-acid (meta) alkyl ester, an acrylic acid (meta), and a vinyl monomer that may be copolymerized, acrylic-acid (meta) tetrahydrofurfuryl ester, acrylic-acid (meta) dimethylaminoethyl ester, acrylic-acid (meta) diethylaminoethyl ester, metaglycidyl acrylate (meta) ester, 2 and 2, 2-trifluoro ethyl (meta) acrylate, 2, 2 and 3, 3-tetrafluoro propyl (meta) acrylate, acrylamide, diacetone acrylamide, styrene, vinyltoluene, etc. are mentioned, for example.

[0010] In the photopolymer constituent of this invention, as for the (B) component, it is desirable to consider as 40 - 80 weight section (however, to let the total quantities of the (A) component and the (B) component be the 100 weight sections), and it is more desirable to consider as 55 - 65 weight section. When there is an inclination for a photo-curing object to become it weak that these loadings are under 40 weight sections and it uses as a photosensitive element, there is an inclination to be inferior to paint film nature. Moreover, when these loadings exceed 80 weight sections, there is an inclination which becomes inadequate [sensibility].

[0011] As a photopolymerization initiator used for this invention as a (C) component For example, a benzophenone, N, N'-tetramethyl - 4 4'-diamino benzophenone (Michler's ketone), N and N'-tetraethyl -4, a 4'- diamino benzophenone and 4-methoxy -4'-dimethylamino benzophenone, Aromatic ketone, such as 2-ethyl anthraquinone and a phenanthrene quinone, The benzoin ether, such as benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, and benzoin phenyl ether, Benzoins, such as a methyl benzoin and an ethyl benzoin, the diester compound of beta-(acridine-9-IRU) acrylic acid, Acridine compounds, such as 9-phenyl acridine and 9-pyridyl acridine, 2-(o-chlorophenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(o-chlorophenyl)-4, 5-JI (m-methoxyphenyl) imidazole dimer, 2-(o-fluoro phenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(o-methoxyphenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(p-methoxyphenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2, a 4-JI (p-methoxyphenyl)-5-phenyl imidazole dimer, 2, such as 2-(2, 4-dimethoxy phenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(p-methyl mercapto phenyl)-4, and 5-diphenyl imidazole dimer, 4, and 5-thoria reel imidazole dimer etc. is mentioned. These are independent or can be used combining two or more sorts.

[0012] (C) As for a component, it is desirable to consider as 0.1 - 20 weight section by making the total quantity of the (A) component and the (B) component into the 100 weight sections, and it is more desirable to consider as 0.3 - 10 weight section. There is an inclination which will become inadequate [sensibility] if there is too little this amount used, and when many [too], in case it is exposure, there is an inclination which the light absorption in the front face of a constituent increases, and becomes inadequate [internal photo-curing].

[0013] The photopolymer constituent of this invention contains the light metal salt of an olefin-maleic-acid copolymerization object as a (D) component further. Here, as an olefin, ethylene, a propylene, 1-butene, isobutene, 1-pentene, 2-pentene, iso amylene, etc. are mentioned, for example. Moreover, a lithium, sodium, a potassium, calcium, etc. are mentioned as a light metal which forms a salt.

[0014] (D) As for a component, it is desirable to consider as 0.01 - 5 weight section by making the total quantity of the (A) component and the (B) component into the 100 weight sections, and it is more desirable to consider as 0.1 - 1 weight section. When this amount used becomes inadequate [the reduction effectiveness of sludge generating by it being under the 0.01 weight section], and exceeded 5 weight sections, and there is an inclination for a photo-curing object to become weak and it uses as a photosensitive element, there is an inclination to be inferior to paint film nature.

[0015] A plasticizer, imaging **, an adhesion grant agent, thermal polymerization inhibitor, a color, a pigment, a bulking agent, etc. can be blended with the photopolymer constituent of this invention other than the above-mentioned (A) - (D) component if needed.

[0016] The photopolymer constituent of this invention is used on a base material as a layered product (photosensitive element) which it applies and comes to dry. namely, the photopolymer constituent of this invention -- a metal side, for example, copper, nickel, and chromium -- it applies as a liquid resist on a copper field preferably, and after desiccation, it covers and uses with a protection film, or is used as a photosensitive element. Although the thickness of a photopolymer constituent layer changes with applications, it is usually about 10-100 micrometers by the thickness after desiccation. When it considers as a liquefied resist, a polyolefine film with polyethylene, polypropylene, etc. inactive as a protection film is used. A photosensitive element applies a photopolymer constituent on support films, such as polyester, after desiccation, if needed, can carry out the laminating of the protection films, such as polyolefine, and can obtain them. It may mix with other solvents if needed, and a photopolymer constituent may be applied as a solution.

[0017] After an activity beam of light is irradiated through the negative or POJIMASUKUPATAN called an artwork, the aforementioned photopolymer constituent is developed with a developer and let it be a resist pattern. Under the present circumstances, as an activity beam of light used, what emits effectively the ultraviolet rays of a carbon arc lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a xenon lamp, etc. is used.

[0018] After exposure, when the polymer film exists on a photopolymer constituent layer, after removing this, using an alkali water solution, the unexposed section is removed by the well-known approaches, such as a spray, rocking immersion, brushing, and scrubbing, and negatives are developed. Alkali-metal pyrophosphates, such as alkali-metal phosphate, such as carbonic acid alkali represented with a carbonate or bicarbonates, such as hydroxylation alkali represented with hydroxides,

such as a lithium, sodium, and a potassium, a lithium, sodium, and a potassium, as a base of an alkali water solution, potassium phosphate, and sodium phosphate, a sodium pyrophosphate, and a potassium pyrophosphate, etc. are used, and the water solution of a sodium carbonate is desirable especially.

[0019] Moreover, the range of pH of the alkali water solution used for development is 9-11 preferably, and this temperature is adjusted according to the development nature of a sensitization layer. The little organic solvent for promoting a surface active agent, a defoaming agent, and development etc. may be made to mix into this alkali water solution.

[0020] Furthermore, the front face of the substrate which faced manufacturing a printed circuit board and has exposed the developed photoresist image to it as a mask is processed by the well-known approaches, such as etching and plating.

Subsequently, a photoresist image usually exfoliates in the water solution of strong-base nature further from the alkali water solution used for development. As a water solution of this strong-base nature, 1 - 5% of the weight of a sodium-hydroxide water solution etc. is used, for example.

[0021]

[Example] Next, this invention is not restricted by these although an example explains this invention in more detail.

[0022] Examples 1-2 40-% of the weight methyl cellosolve / 100g of and toluene (weight ratios 6/4) solutions of 3 methacrylic acids / methyl methacrylate / [the example 1 of a comparison -] methacrylic-acid butyl / 2-ethylhexyl acrylate copolymer (weight ratio 25/50/5/20, weight average molecular weight 80,000) [(A) Component], (40g of solid content) 50-% of the weight methyl cellosolve / 40g (20g of solid content) [(A) Component] of toluene (weight ratios 8/2) solutions of a methacrylic acid / methyl methacrylate / ethyl acrylate / styrene copolymer (weight ratio 30/30/30/10, weight average molecular weight 40,000), Tribromomethyl phenyl sulfone 1.0g, leuco crystal violet 1g, Malachite Green 0.05g, methyl-ethyl-ketone 10g, toluene 10g, methanol 3g and NK-4G (tetraethylene glycol dimethacrylate, new Nakamura industrial company make, trade name) -- 20g [(B) component] and BPE-[10(oxyethylene-ized bisphenol A dimethacrylate, new Nakamura industrial company make trade name) 20g] (B) component] It blended and the solution was obtained.

[0023] The (C) component and the (D) component which are shown in Table 1 were dissolved in this solution, and the photopolymer constituent solution was obtained. Next, this photopolymer constituent solution was applied to homogeneity on the polyethylene terephthalate film of 25-micrometer thickness, it dried for about 10 minutes with the 100-degree C hot blast convection-current type dryer, and the photosensitive element was obtained. The thickness after desiccation of a photopolymer constituent layer was 50 micrometers.

[0024] On the other hand, the copper front face of the copper-clad laminate (the Hitachi Chemical Co., Ltd. make, trade name MCL-E -61) which is the glass epoxy material which carried out the laminating of the copper foil (35 micrometers in thickness) to both sides was ground using the grinder (product made from 3 ** Co.) with a brush equivalent to #600, and after rinsing, it dried by airstream, and the obtained copper-clad laminate was warmed at 80 degrees C, and it laminated, heating said photopolymer constituent layer at 120 degrees C on the copper front face. Subsequently, the negative film was used for the substrate obtained by doing in this way, and 60 mJ/cm² was exposed with 3kw high pressure mercury vapor lamp (the ORC Manufacturing Co., Ltd. make, HMW-201B).

[0025] Subsequently, the unexposed part was removed by removing a polyethylene terephthalate film and carrying out the spray of the 1l. of the sodium-carbonate water solutions for 50 - 150 seconds 1% of the weight at 30 degrees C. In this development process, the weight of a sludge was measured, after separating and filtering the generated sludge with the centrifugal separator and drying at 150 more degrees C for 4 hours. The result is shown in Table 1.

[0026]

[Table 1]

	(C) 成 分	配合量 (g)	(D) 成 分	配合量 (g)	スラッジ発生量 (g)
実施例1	1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン	0. 4	W-287	0. 5	0. 0022
実施例2	BP/DEABP	0. 2/6. 0	W-287	0. 5	0. 0048
比較例1	1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン	0. 4	-	-	0. 1083
比較例2	同上	0. 1	-	-	0. 1123
比較例3	BP/DEABP	0. 2/6. 0	-	-	0. 1431

[0027] The photopolymer constituent which can reduce remarkably the sludge generated at the time of development can be obtained by carrying out specified quantity combination of the (D) component a passage clear from Table 1. In addition, in the column of the compound name in Table 1, a notation means the following.

BP: Benzophenone DEABP:[4-(N[N and]-diethylamino) phenyl] benzophenone w-287: Olefin [by Asahi Denka Kogyo K.K.]-maleic-acid copolymerization object light metal salt [0028]

[Effect of the Invention] The photopolymer constituent of this invention and the layered product using this can reduce the amount of sludges generated at the time of development. Therefore, the photopolymer constituent of this invention and the

layered product using this can be used for various applications, and can obtain a good result, for example, can be contributed to the densification of a printed circuit board.

[Translation done.]